

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-78822

⑤ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和61年(1986)4月22日
 C 08 G 59/20 6946-4J
 59/18 6946-4J
 59/42 6946-4J
 59/62 6946-4J
 // C 09 D 3/58 6516-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 エポキシ樹脂組成物

⑦ 特 願 昭59-200443

⑧ 出 願 昭59(1984)9月27日

⑨ 発 明 者 早 瀬 修 二 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
 ⑩ 発 明 者 鈴 木 脩 一 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
 ⑪ 発 明 者 大 西 廉 伸 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
 ⑫ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地
 ⑬ 代 理 人 弁 理 士 津 国 肇

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

芳香族エポキシ化合物 5～80重量部、

脂環式エポキシ化合物 5～80重量部及び少なくとも1個の芳香族基を有するシラノール化合物 0.1～5重量部から成る混合物と、酸無水物 5～60重量部及びアルミニウム化合物 0.1～5重量部から成る混合物とから成ることを特徴とする二成分系の速硬化性エポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は二成分系のエポキシ樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、電動機の自動化生産において被塗装物の処理及び硬化が短時間に可能で、かつ、得られる硬化物が良好な耐熱性及び電気的特性を有する二成分系のエポキシ樹脂組成物に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

従来、塗装された電動機の硬化には、5時間か

ら15時間の時間を必要としていた。しかし、電動機製造の自動化が進み、硬化時間も同一製造ラインで自動化する必要がある。そのためには、樹脂の含浸、硬化を10～20分以内にする必要がある。

従来、エポキシ樹脂の硬化に当たっては、例えば(A)ポリアミン、酸無水物もしくはフェノールなどの硬化剤、または(B)BF₃錯体や第3級アミン化合物で代表される硬化触媒をエポキシ樹脂に添加配合するすることが通常行われている。しかし、(A)の場合において、ポリアミンを用いたときはエポキシ樹脂との反応性が強いので組成物を長時間貯蔵し得ないと云う不都合が、また酸無水物などを用いたときは硬化に、高温で長時間の加熱を要すると云う欠点がある。一方(B)の場合において、BF₃錯体を用いたときは比較的低温での硬化が可能な反面、硬化樹脂の高温下での電気的、機械的特性が劣ると云う欠点がある。また第3級アミンを用いたときは、硬化反応に高温を要するうえ、皮膚のかぶれなど作業上の問題

もある。

またエポキシ樹脂の硬化に当たり、潜在性硬化触媒として金属キレート化合物を添加配合することも試みられている。しかしこの場合には硬化反応に200℃以上の高温を要するばかりでなく、前記金属キレート化合物の添加配合量が2%程度と比較的多量で且つ溶解分散性の悪さに伴い良好な諸特性を備えた硬化樹脂層を形成し難いと云う不都合があり、特に芳香族エポキシ樹脂の場合にはほとんど硬化させ得ない。ところで、従来芳香族エポキシ樹脂は耐熱性が優れた材料として周知のものであったが、その硬化速度は極めて低く、その硬化速度の改善が望まれていた。

(発明の目的)

本発明の目的は上記した問題点の解消にあり、被塗装物の処理及び硬化が短時間に可能で、かつ、得られる硬化物が良好な耐熱性及び電気的特性を有する二成分系のエポキシ樹脂組成物を提供することである。

(発明の概要)

ロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂、オルソ・アリル・フェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのそれぞれの水酸基のオルソ位にアリル基を有するジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などのいずれを用いても差支えない。

この化合物の中でも、硬化物の柔軟性を維持するためにビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いて得られたものが好ましい。また、分子量が300～5000であって、エポキシ当量150～2500であるものが好ましい。

この化合物の配合割合が5重量部未満の場合にはカトウ性がなく80重量部を超える場合には硬化反応がおそくなる。

混合物(A)の成分である脂環式エポキシ化合物は、直接環がエポキシ化された脂環式化合物であり、例えば、次のような構造式のものが挙げら

る。本発明者らは、電動機の自動化製造に適する速硬化性エポキシ樹脂組成物について鋭意研究を重ねた結果、前記した各成分の混合物を使用直前に混合して得られる組成物が極めて短時間に硬化することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の二成分系の速硬化性エポキシ樹脂組成物は、

芳香族エポキシ化合物 5～80重量部、

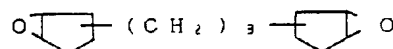
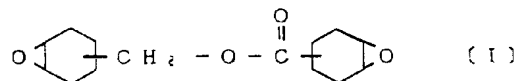
脂環式エポキシ化合物 5～80重量部及び少なくとも1個の芳香族基を有するシラノール化合物 0.1～5重量部から成る混合物(A)と、酸無水物 5～60重量部及びアルミニウム化合物 0.1～5重量部から成る混合物(B)とから成ることを特徴とするものである。

本発明の混合物(A)は前記した成分からなるものであり、その成分の芳香族エポキシ化合物は、通常知られているものであり、特に限定されない。例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、芳香族のカルボン酸とエピク

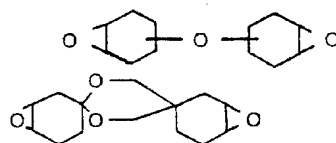
れる。



(ただし、Rはアルキル基、エーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、スピロ環などを有し、2つ以上のエポキシ性環を結合させる有機基であり、nは1以上の整数である。)



具体的には、



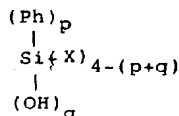
などがあり、例えばチッソノックス 221 (商品名、チッソ社) などとして市販されている。しかしてこの脂環式エポキシ化合物のエポキシ当量は、特に制限はないが、本発明において硬化速度の増加の点で特に有効なものは、エポキシ当量が 200 以下の脂環式エポキシ化合物である。

これらの中でも、経済性に照らし、前記した (I) で示される化合物が好ましい。

この化合物の配合割合が 5 重量部未満の場合には、硬化反応がおそく、80 重量部を超える場合にはカトウ性がなくなる。

混合物 (A) の成分であるシラノール化合物は 1 分子中に少なくとも 1 個の芳香族を有するものであればいかなるものであってもよく、例えば、

一般式：



(式中、p-h は芳香族基を表わし、X は置換もしくは非置換の炭素数 1~20 のアルキル基 (た

し、置換基は重合反応に関与しない不活性なものである)、芳香族基、又はアラルキル基を表わす。p 及び q は 1~3 の整数で、p+q は 4 以下である。)

で示される化合物が挙げられる。この化合物の具体例としては、メチルジフェニルシラノール、ジメチルフェニルシラノール、トリフェニルシラノール、メチルフェニルシランジオール、ジフェニルシランジオール、メチルビニルフェニルシラノール、ビニルフェニルシランジオール、トリ (パラクロルフェニル) シラノール、トリ (パラトリフルオロメチルフェニル) シラノール、ジ (パラクロルフェニル) シランジオール、ジ (パラトリフルオロメチルフェニル) シランジオールが挙げられ、さらに、シロキサンポリマーであって、ケイ素原子に芳香族基と水酸基を同時に有するものでもよい。これらの中でも、トリフェニルシラノール、ジフェニルシランジオールが好ましい。

このシラノール化合物の配合割合が 0.1 重量部未満の場合には硬化反応が遅く、5 重量部を超え

る場合にはコストが高くなり、電気的特性が低下する。

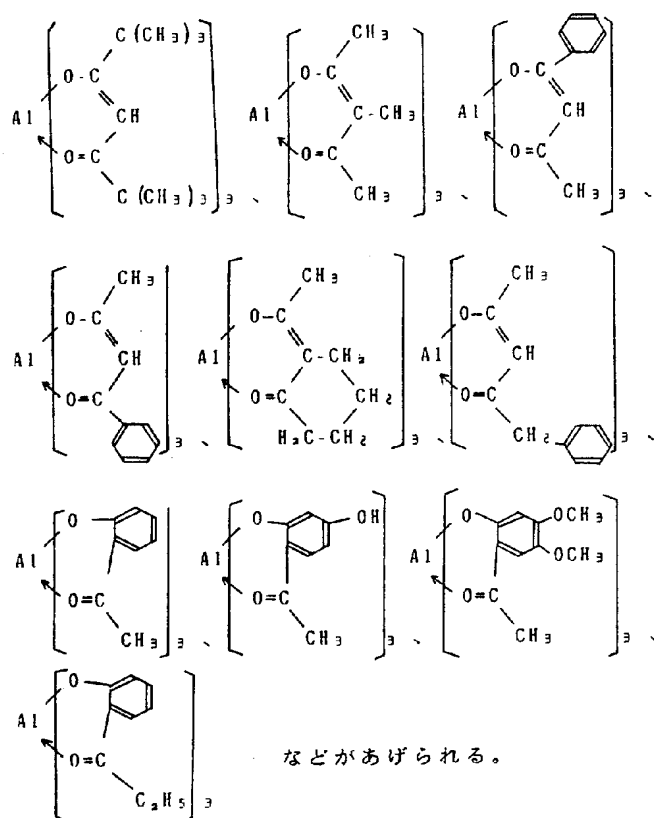
本発明の混合物 (B) は前記した成分からなるものであり、その成分の酸無水物は無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルーテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、クロレンジック酸無水物、ドデシニル無水コハク酸、メチル無水コハク酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水マレイン酸などが挙げられる。

これらの中でも経済性もしくは得られる組成物の粘度に照らし、メチルテトラヒドロ無水フタル酸が好ましい。

この酸無水物の配合割合が 5 重量部未満の場合には酸無水物の効果が少なく、60 重量部を超える場合には電気特性が悪くなる。

混合物 (B) の成分であるアルミニウム化合物は、有機基を有するアルミニウム化合物であれば

いかなるものであってもよく、例えば、トリスメトキシアルミニウム、トリスエトキシアルミニウム、トリスイソプロポキシアルミニウム、トリスフェノキシアルミニウム、トリスパラメチルフェノキシアルミニウム、イソプロポキシジエトキシアルミニウム、トリスブトキシアルミニウム、トリスアセトキシアルミニウム、トリスステアラトアルミニウム、トリスブチラトアルミニウム、トリスプロピオナトアルミニウム、トリスイソプロピオナトアルミニウム、トリスアセチルアセトナトアルミニウム、トリストリフルオロアセチルアセトナトアルミニウム、トリスヘキサフルオロアセチルアセトナトアルミニウム、トリスエチルアセトアセタトアルミニウム、トリスサリチルアルデヒダトアルミニウム、トリスジエチルマロラトアルミニウム、トリスプロピルアセトアセタトアルミニウム、トリスブチルアセトアセタトアルミニウム、トリスジビバロイルメタナトアルミニウム、ジアセチルアセトナトジビバロイルメタナトアルミニウム、



直前とは、被塗装物への塗布時点から、通常、1時間以内で、好ましくは5分以内である。

本発明の組成物は、種々の用途（モーター、コンデンサー、トランス、半導体のコーティング材料、絶縁材料）に利用されることができものであるが、特に電動機の自動化生産に好適である。

本発明の組成物を被塗布物に塗布する方法としては、例えば、ディップ法、スプレー法、ドリップ法が挙げられ、好ましくはドリップ法である。また、硬化は、塗布物を加熱すればよく、通常、100～180℃で1時間以内、好ましくは140～160℃で5～15分である。

以下において、実施例を掲げ、本発明をさらに詳しく説明する。

実施例 1

芳香族エポキシ化合物としてエピコート 1001（商品名、エビスタブ、シェル石油社製）50重量部、脂環式エポキシ化合物としてセロキサイド 2021（商品名、ダイセル社製、前記した図 1）50重量部、シラノール化合物としてト

これらの中でも、経済性もしくは硬化時間に及ぼす影響に照らし、トリスアセチルアセトナトアルミニウム、トリスサリチルアルデヒドアルミニウムが好ましく、特に好ましくはトリスエチルアセトアセトアルミニウムである。

このアルミニウム化合物の配合割合が 0.1重量部未満の場合には硬化反応がおそく、5重量部を超える場合にはコストが高くなり、電気特性が悪くなる。

本発明の（A）及び（B）からなる二成分系のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、フェノール、イミド、アクリル化合物、メタクリル化合物、スチレン類などが配合されていてもよい。

本発明のエポキシ樹脂組成物並びにその成分の混合物（A）及び（B）は、慣用の方法を用いて混合すれば、容易に得られる。

本発明の組成物における混合物（A）混合物（B）の配合割合は、通常、10～80で、好ましくは、30～50である。

また、この両成分を混合する場合における使用

リフェニルシラノール 3重量部を混合して A 液とした。

酸無水物として HN 2200（商品名、日立化成（株）製）100重量部、アルミニウム化合物としてトリス（エチルアセトアセト）アルミニウム 2重量部で混合して B 液とした。

ついで、A 液と B 液を 1：1 で混合して本発明のエポキシ樹脂組成物を得た。得られた組成物を用いて、0.75KW 電動機に 70℃ で含浸後、150℃ で 10 分間硬化したところ、良好な絶縁層が得られた。また、得られた組成物を用いて、ヘリカルコイルに含浸し、150℃ で 10 分間硬化し、室温での曲げ強度を測定したところ 5.2Kg であった。体積抵抗率は、 $5 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ で、4 日浸水後では、 $9 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

実施例 2

芳香族エポキシ化合物としてエピコート 828（商品名、シェル石油社製）20重量部及びエピコート 1001 30重量部、脂環式エポキシ化合物としてセロキサイド 2021 50重量部、

シラノール化合物としてジフェニルシランジオール3重量部を混合してA液とした。

酸無水物としてHN2200 100重量部、アルミニウム化合物としてトリス（サリチルアルデヒダド）アルミニウム2重量部を混合してB液とした。

実施例1と同様にして本発明のエポキシ樹脂組成物を得た。得られた組成物を用いて実機に含浸したところ、良好な絶縁層が得られた。また、得られた組成物を用いて含浸されたヘリカルコイルの曲げ強度は7.2Kg、体積抵抗率は $6 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。5日浸水後では $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

破壊電圧は12KV/0.1mm、5日浸水後は11.5KV/0.1mmであった。

〔発明の効果〕

以上に詳述したとおり、本発明の二成分系のエポキシ樹脂組成物は被塗装物の処理及び硬化が短時間に可能であり、しかも得られる硬化物が良好な耐熱性及び電気的特性を有するものである。こ

のため、本発明のエポキシ樹脂組成物は電動機の自動化生産に特に好適であり、その工業的価値はきわめて大である。